



TITLE:

# 線形応答理論の変分原理 : 時の流れ を見る尺度

AUTHOR(S):

中野, 藤生

---

CITATION:

中野, 藤生. 線形応答理論の変分原理 : 時の流れを見る尺度. 物性研究  
2006, 86(6): 733-752

ISSUE DATE:

2006-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110576>

RIGHT:

# 線形応答理論の変分原理\*

## — 時の流れを見る尺度 —

中野 藤生

(2006 年 6 月 26 日受理)

### 1 序説

熱力学はもっぱら現象論として熱機関などを通じて実践的に確立された総合的理論である。熱がエネルギーであること、さらにはエントロピーに基づいて規定される独自のエネルギーであることが分った。エネルギーとエントロピーとが熱力学のキーワードであるということである。その原則はすべて熱平衡状態（あるいは無限大の体系に関する無限時間にわたる平均的状态であるが、事実上はかなり短小な物質の短小時間の観測にも適用可能である）に関するものであるが、過程の概念、可逆過程、不可逆過程の存在に触れている点では、考察は最小限ながら非平衡問題に届いている。その考察を進めて本質化するには原子論に進むことが必要になるが、それを待つまでもなく熱力学がみごとに完成されたために、物理学における原子論の登場はむしろ遅れた。化学では、化学反応の実験に促されて、形式的ながら原子論が登場し、アボガドロ数を発見するまでに到ったが、本質論であるはずの物理学では、実験からの火急の要請がないまま、熱力学で事たりとする退嬰的な実証主義の影響下で Energetik (エネルギー一元説) の主張がはびこり、Atomistik (原子説) の普及は妨げられた。しかしやがて気体運動論を展開したボルツマンが気体という特殊例に即して定義したエントロピーの分子論的表式が汎用的であることが判明し、エントロピーに対するボルツマンの公式として定着した。ボルツマン理論は物理学に初めて統計概念をもたらした。ふしぎな熱力学量であるエントロピーはミクロ的本質論的には分子集団の統計性を反映するものであることが解明され、統計力学への道が開かれた。さらにギブズによって形式的な一般化が進められ、統計力学が完成した。

気体運動論はボルツマン方程式を基本方程式としてすでに非平衡状態の問題に触れており、原子論的研究への道を拓いたとはいえるものの、原子論そのものはまだ全く見えていない。しかしそのうちに、実験研究において X 線の発見、陰極線の発見、熱輻射公式と光量子の発見など古典物理の枠内では理解できない現象が続々と確認されるようになり、

---

\* 本稿は、編集部の方から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

さまざまな理論的試行錯誤が重ねられた末、ついに量子力学が開拓され、物理学は量子物理学時代に突入した。原子分子の運動は基本的には量子力学に基づくのであり、さらに原子の内部構造の探究は正に量子力学そのものを生み出したのである。気体運動論は熱力学的見地の内実に潜む本質に立ち入ったのであるが、分子集団全体の運動の統計的記述（その単純化の極限が熱力学に対応する）に過ぎず、分子個々の運動に立ち入っているわけではなく、それに比してはるかに簡素な記述段階に留まっている。その根底には個々の分子の運動に触れるさらに精細な記述段階が存在する。気体運動論的段階（運動論的段階と簡略化されることが多い）に対して分子力学的段階（力学的段階と簡略化されることが多い）である。運動論的段階では分子の運動量、位置座標の各直交成分6変数と時刻に関する分布関数が問題にされるが、気体の各点における密度や流速やエネルギー密度などに着目するだけの流体力学的段階は運動論的段階よりさらにはるかに簡素な記述である。これらの流体力学量は各点における分布関数を重みとする分子の運動量、エネルギーなどの力学変数に関する平均値に過ぎない。

このような事実に基づいて、記述の精細度（裏返せば簡素度）のカテゴリーとして、力学的段階、運動論的段階、流体力学的段階を典型的代表に選ぶことは有意義である。この順序で、右の段階は左の段階で問題にされている情報を一部抹消する（平均操作を施す）ことによって順次導かれるのであるが、力学的段階に力学的論理が存在するだけでなく、運動論的段階には運動論の論理が存在し、流体力学的段階にも流体力学の論理が存在して、それぞれ独自にも成立している。論理的（確率過程論的）には左から右に進むが、歴史的にはむしろ右から左へ進行した。本論説ではこの各段階独自に成り立つ変分原理の提起とともに、左の段階の変分原理が情報削減によって右の段階の変分原理に転換されることも示される。固体内の伝導電子に基づく電気伝導問題を範例として採用して、原理の骨子の説明をできるだけ簡潔に論述したい。

## 2 運動論的段階

気体運動論では気体分子を運動量ベクトル  $\mathbf{p}$ 、位置ベクトル  $\mathbf{r}$  と時間  $t$  に関する分布関数  $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$  を用いて確率論的（統計論的）に記述する。ベクトル  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{r}$  の直交成分6個で形成される抽象空間（分子のギリシャ語の頭文字を採って  $\mu$ -空間と呼ばれる）において分布関数の満すべきボルツマン方程式は

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_D + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_C \quad (2.1)$$

と表される。その時間変化は流動項

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_D = -\mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} - \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \quad (2.2)$$

と衝突項とから成る。\$\mathbf{F}\$ は分子に働く外力を表し、\$\mathbf{v} = \mathbf{p}/m\$ は分子（質量 \$m\$）の速度である。

気体運動論を固体内の一様な伝導電子気体に適用する。固体内の伝導電子は波束を形成すると考えられ、バンド理論に基づいて記述される。\$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}\$ の関係に基づいて運動量 \$\mathbf{p}\$ を電子波の波数 \$\mathbf{k}\$ に読み替え、分布関数 \$f(\mathbf{p}, t)\$ を \$f\_{\mathbf{k}}\$ と略記する。電場 \$\mathbf{E}\$ の作用下にある電子気体に対するボルツマン（-ブロッホ）方程式は (2.1) に相当して

$$\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t} = \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_D + \left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_C \quad (2.3)$$

と表され、流動項及び衝突項（散乱項）はそれぞれ

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_D = \frac{e}{m^* \hbar} \mathbf{E} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}, \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_C = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) (f_{\mathbf{k}'} - f_{\mathbf{k}}) \quad (2.5)$$

によって与えられる。\$-e\$, \$m^\*\$ は伝導電子の電荷、有効質量を表す。衝突項 (2.5) は結晶格子に生ずる格子欠陥（不純物イオンまたは格子振動）による電子の散乱に起因し、波数 \$\mathbf{k}\$ の伝導電子状態と \$\mathbf{k}'\$ の状態との間の遷移確率 \$W\_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}\$ は電子の散乱過程に基づいて定まる。\$\varepsilon\_{\mathbf{k}}\$ は波数 \$\mathbf{k}\$ の伝導電子状態のエネルギーを表し、デルタ関数は散乱の際にエネルギーが保存することを表している。量子論的摂動論におけるボルン近似では、\$W\_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}\$ は摂動ポテンシャル \$V\$ の行列要素を用いて

$$W_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = W_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle|^2 \quad (> 0) \quad (2.6)$$

によって与えられる。本節では固体内の状態は一様であるとして、流動項 (2.4) では (2.2) の第2項の寄与は考えない。一様でない場合におけるその寄与は §3 で考える。

熱平衡分布すなわちフェルミ分布

$$\overline{f_{\mathbf{k}}} \equiv f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} + 1} \quad (2.7)$$

を用いて、分布関数 \$f\_{\mathbf{k}}\$ を

$$f_{\mathbf{k}} = f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \phi_{\mathbf{k}} \quad (2.8)$$

と仮定して (2.5) に代入すると、衝突項として

$$\left(\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right)_{\text{C}} = \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} L\phi_{\mathbf{k}} \quad (2.9)$$

が導かれる。但し衝突演算子  $L$  は遷移確率  $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$  を用いて

$$L\phi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) (\phi_{\mathbf{k}} - \phi_{\mathbf{k}'}) \quad (2.10)$$

と表される。流動項 (2.4) における  $f_{\mathbf{k}}$  には、線形応答論として  $f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})$  を代入することであり、衝突項には (2.9) 式を代入して

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{k}) + L\phi(\mathbf{k}) = \mathbf{j}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E} \quad (2.11)$$

が導かれる。右辺の

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}) = -\frac{e}{m^*} \mathbf{v}_{\mathbf{k}} = -\frac{e\hbar}{m^*} \mathbf{k} \quad (2.12)$$

は電流密度を表す。波数空間で内積を

$$(\phi, \psi) = -\sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \phi_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \quad (2.13)$$

によって定義して、(2.6) を考慮に入れると、(2.10) の演算子  $L$  に対して自己共役性、正値定符号性の関係

$$(\phi, L\psi) = (\psi, L\phi) \quad (2.14)$$

$$(\phi, L\phi) \geq 0 \quad (2.15)$$

が成り立つことが分る。これらの関係を利用すると、静電場のもとにおける定常状態に関する変分原理が以下のように定式化される。分布関数  $\phi$  には汎関数

$$2(\phi, \mathbf{j}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}) - (\phi, L\phi) \quad (2.16)$$

を極大にすることが要請され、その結果、線形ボルツマン方程式

$$L\phi(\mathbf{k}) = \mathbf{j}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E} \quad (2.17)$$

が導かれるのである。極大値は

$$\bar{W} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{2} \sum_{\mu=x,y,z} \sum_{\nu=x,y,z} \sigma_{\mu,\nu} E_{\mu} E_{\nu} \quad (2.18)$$

と表せる。ただし  $\sigma_{\mu,\nu}$  は電気伝導度テンソルを表し

$$\sigma_{\mu,\nu} = \sigma_{\nu,\mu} = \int_0^{\infty} (j_{\mu}, e^{-Lt} j_{\nu}) dt = (j_{\mu}, L^{-1} j_{\nu}) \quad (2.19)$$

によって与えられる。電場の大きさが1の場合 ( $\mu$ -軸に平行とする) には

$$2(\phi, j_{\mu}) - (\phi, L\phi) \quad (2.20)$$

の極大値として電気伝導度

$$\sigma \equiv \sigma_{\mu,\mu} = \int_0^{\infty} (j_{\mu}, e^{-Lt} j_{\mu}) dt = (j_{\mu}, L^{-1} j_{\mu}) \quad (\mu = x, y, z) \quad (2.21)$$

が導かれる。公式 (2.21) は一般的であるが、具体性に欠ける。具体的計算の実行にも変分原理が有効であり、未知の変分関数  $\phi_{\mathbf{k}}$  に具体的な表式を仮定することが必要であるが、それは流束に比例すると考えられるので、電流密度に比例するとみなしてエネルギー  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  の関数  $A(\varepsilon_{\mathbf{k}})$  を未定係数として

$$\phi_{\mathbf{k}} = A(\varepsilon_{\mathbf{k}}) j_{\mu}(\mathbf{k}) \quad (2.22)$$

を (2.20) に代入した表式を極大にするように  $A(\varepsilon_{\mathbf{k}})$  を決める。最低近似として  $A(\varepsilon_{\mathbf{k}})$  を定数とみなすと、極大の条件から

$$A = \frac{(j_{\mu}, j_{\mu})}{(j_{\mu}, L j_{\mu})} \quad (2.23)$$

が導かれる。(2.23) を (2.22) の  $\phi_{\mathbf{k}}$  の式に代入して、その  $\phi_{\mathbf{k}}$  を変分汎関数 (2.20) に代入すると、電気伝導度として

$$\sigma = \frac{(j_{\mu}, j_{\mu})^2}{(j_{\mu}, L j_{\mu})} \quad (2.24)$$

が導かれる。(2.24) 式は (2.21) 式とは違って、具体的である。(2.10) を (2.24) に代入することによって

$$\sigma = \frac{\hbar \left[ \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} j_{\mu}(\mathbf{k})^2 \right]^2}{-2\pi \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} |\langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle|^2 (j_{\mu}(\mathbf{k}) - j_{\mu}(\mathbf{k}'))^2 \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})} \quad (2.25)$$

と表すこともできる。これは固体問題、金属問題の理論書に与えられる Grüneisen の表式である。散乱過程の量子力学による結論によると、精密には摂動ポテンシャル  $V$  は散乱行列  $T$  に置き換えられる。格子振動（フォノン）による散乱も取り入れるとフォノンの熱平衡分布（プランク分布）が登場する。さらに、電子を散乱する反作用によってフォノンが熱平衡分布からずれる効果も取り入れるには、フォノンの波数空間を増設する必要があるが、理論の骨子は変らない。本論説の趣旨としてそのような拡張には立ち入らない。

分布  $f_k$  によってセミマクロに指定される電子気体のミクロの状態総数  $W$ 、ボルツマンのいわゆる Komplexion を用いて、エントロピー  $S$  はボルツマンの公式によって表される。伝導電子系については

$$S = k_B \ln W = -k_B \sum_k [f_k \ln f_k + (1 - f_k) \ln(1 - f_k)] \quad (2.26)$$

が導かれる。その時間変化率

$$\frac{dS}{dt} = k_B \sum_k \frac{df_k}{dt} \ln \left( \frac{1 - f_k}{f_k} \right) \quad (2.27)$$

に (2.8) を代入して

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{T} \sum_k \frac{\partial f_k}{\partial t} \phi_k \quad (2.28)$$

が導かれる。(2.3) および (2.4), (2.5) に基づいてこの変化率は

$$\frac{dS}{dt} = \left( \frac{dS}{dt} \right)_C + \left( \frac{dS}{dt} \right)_D \quad (2.29)$$

のように、衝突項および流動項それぞれの寄与

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{dS}{dt} \right)_C &= \frac{1}{T} (\phi, L\phi), \\ \left( \frac{dS}{dt} \right)_D &= -\frac{1}{T} (\phi, \mathbf{j} \cdot \mathbf{E}) \end{aligned} \right\} \quad (2.30)$$

の和として表される。前者は体系に内在する散乱過程に基づく体系固有のエントロピー変化を表し、エントロピー生成 (entropy production) 率と呼ばれ、後者は外部電場の影響による変化であり、流動効果と呼ばれる。変分原理 (2.16) は (2.29), (2.30) に則り、最大値問題

$$\left( \frac{dS}{dt} \right)_C - 2 \frac{dS}{dt} = \max. \quad (2.31)$$

を表すと理解される。あるいは定常条件

$$\frac{dS}{dt} = \left( \frac{dS}{dt} \right)_C + \left( \frac{dS}{dt} \right)_D = 0 \quad (2.32)$$

のもとにおける最大値問題

$$\left( \frac{dS}{dt} \right)_C = \max. \quad (2.33)$$

と解することもできる。熱平衡におけるエントロピー最大原理（熱力学第二法則）に対して、定常状態ではエントロピー生成最大原理が成り立つのである。以上がボルツマン方程式に関する UKS 変分原理（Umeda-Kohler-Sondheimer 原理）である。定常状態の条件 (2.32) を用いると、最大値問題 (2.33) は外場によるエントロピー変化率に関する最小値問題

$$\left( \frac{dS}{dt} \right)_D = -\frac{1}{T} \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} = \min. \quad (2.34)$$

とも表せる。 $\mathbf{J}$  は電流の観測値を表し

$$\mathbf{J} = (\phi, \mathbf{j}) \quad (2.35)$$

によって与えられる。(2.34) は電場による仕事率である。電場は体系の秩序を整え、仕事率だけエントロピーを減らすのである。

### 3 熱電気現象

電場の作用は電子に働く電磁力そのものであるのにたいして、温度や分子の濃度などの変動は電子の環境を変えるのであって、電子に力を及ぼすわけではない。その影響は、(2.2) の流動項の第二項の採用によって算入される。温度も化学ポテンシャルも場所的にはほとんど一様で、わずかずつ変化するものとする。そこで局所平衡分布としてフェルミ分布 (2.7) を採用し、温度および化学ポテンシャルの場所的变化を考えると、流動項として

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_D = -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_k} (\mathbf{j}_k \cdot \mathbf{X}_1 + \mathbf{q}_k \cdot \mathbf{X}_2) \quad (3.1)$$

が導かれる。右辺では流束すなわち電流密度と熱流密度

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{j}_k &= -e v_k \\ \mathbf{q}_k &= (\epsilon_k - \mu) v_k \end{aligned} \right\} \left( v_k = -\frac{e\hbar}{m^*} \mathbf{k} \right) \quad (3.2)$$

およびそれぞれに共役な熱力学的力



$$\left. \begin{aligned} X_1 &= E + \frac{\nabla \mu}{e} \\ X_2 &= -\frac{\nabla T}{T} \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

が用いられている。このような取扱いを局所平衡近似という。こうして変分原理の汎関数 (2.16) は一般化されて

$$2(\phi, j \cdot X_1 + q \cdot X_2) - (\phi, L\phi) \quad (3.4)$$

となる。(3.4)の極大条件から線型ボルツマン方程式

$$L\phi = j \cdot X_1 + q \cdot X_2 \quad (3.5)$$

が導かれ、極大値は

$$(\phi, L\phi) = J \cdot X_1 + Q \cdot X_2 \quad (3.6)$$

に等しい。但し

$$J = (\phi, j), \quad Q = (\phi, q) \quad (3.7)$$

はそれぞれ電流密度、熱流密度の観測値を表す。これらの観測値は電場や温度勾配などの熱電気力を用いて

$$\left. \begin{aligned} J &= L_{1,1}X_1 + L_{1,2}X_2 \\ Q &= L_{2,1}X_1 + L_{2,2}X_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

のように表される。この関係を結合する運動係数（熱電気係数） $L_{i,j}$ は

$$L\phi_1 = j, \quad L\phi_2 = q \quad (3.9)$$

の解 $\phi_1, \phi_2$ を用いて

$$L_{i,j} = L_{j,i} = (\phi_i, L\phi_j) \quad (i = 1, 2; j = 1, 2) \quad (3.10)$$

と表され、(2.14)に基づいて相反関係を満す。(3.8)式では簡単のため流束と熱電気力とが平行な場合（立方晶系または多結晶）に限定したが、一般的な結晶型の単結晶の場合には運動係数がデアデックス（テンソル）になり、形式上複雑になるだけであって、本質的にこと新しい問題が現れるわけではない。§2節で展開した変分原理の適用も改めて述べる必要はないだろう。(3.10)のような相反関係は、オンサーガー (Onsager) によって、一般論的に確率過程論の立場から熱平衡分布（一時刻確率分布）に次いで二時刻確率分布

(複合確率)を導入し、ミクロ運動の可逆性の仮定に基づいて初めて導かれたことからオンサーガーの相反関係と呼ばれる。

変分汎関数 (3.4) に基づく変分原理は運動論的段階に属し、分布関数を決定することができるのであるが、極値として得られるのは流束の観測値に過ぎない。しかし、この変分原理の段階では運動係数もボルツマン方程式に基づいて求められる。流体力学的段階では運動係数は既知であるとされ、変分汎関数 (3.4) 式は

$$2(J \cdot X_1 + Q \cdot X_2) - (L^{-1}_{1,1} J^2 + 2L^{-1}_{1,2} J \cdot Q + L^{-1}_{2,2} Q Q) \quad (3.11)$$

と表される。熱電氣的力 (3.3) を一定にして流束  $J, Q$  に関して極大とする要請から (3.8) 式が導かれる。

熱電気効果は (3.8) 式に基づいて理解される。電気伝導率度  $\sigma$ 、熱伝導度  $\kappa$  は

$$\sigma = L_{1,1} \quad (3.12)$$

$$\kappa = \frac{L_{1,1} L_{2,2} - L_{1,2} L_{2,1}}{L_{1,1} T} = \frac{L_{1,1} L_{2,2} - L_{1,2}^2}{L_{1,1} T} \quad (3.13)$$

と表される。後者は電流 0 の条件下における熱流の温度勾配に対する比から求めたのである。温度は一樣であっても、電場によって電流だけでなく、熱流も生ずる。両者の関係に対しては、(3.8) で  $X_2 = 0$  として

$$Q = \Pi J \quad (3.14)$$

が導かれ、比例係数

$$\Pi = \frac{L_{2,1}}{L_{1,1}} \quad (3.15)$$

はペルチエ (Peltier) 係数と呼ばれる。単位電流について大きさ  $\Pi$  の熱流が流れるのである。一樣な温度にした 2 個の導線 A, B を一端で繋いだ連結導線 A-B で、A から B へ単位電流を流すと、接合点に  $Q_{A,B} = \Pi_A - \Pi_B$  の熱が発生する。 $\Pi_A, \Pi_B$  は A および B のペルチエ係数である。電流を逆転すると、この式の符号が変わり、発熱は吸熱に変わり、吸熱は発熱に変わる。

$J = 0$  の場合の (3.8) 上式を、連結導線 A-B にそって積分すると、起電力あるいは開放端に現れる電位差として

$$V = \int_{T_0}^T [\Theta_A(T) - \Theta_B(T)] dT \quad (3.16)$$

が導かれる。但し導体 A および B について熱電能

$$\Theta = \frac{L_{1,2}}{L_{1,1}T} = \frac{\Pi}{T} \quad (3.17)$$

を定義した．相反関係 (3.10) により，このようにペルチエ係数と関係している．(3.16) における積分の下限  $T_0$  は接合点の温度，上限  $T$  は開放端の温度である．

導線の単位体積単位時間あたりエネルギー発生

$$W = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} - \nabla \cdot \left( \mathbf{Q} - \frac{\mu}{e} \mathbf{J} \right) \quad (3.18)$$

は，(3.8),(3.10),(3.3) とともに (3.12),(3.13),(3.17) も用いて電場は消去するように書き直され，

$$W = \frac{J^2}{\sigma} - \nabla \cdot (-\kappa \nabla T) - T \mathbf{J} \cdot \nabla \Theta + \frac{1}{e} \mathbf{J} \cdot \nabla \mu \quad (3.19)$$

が導かれる．右辺第一項はジュール熱，第二項はフーリエ則による熱伝導である．トムソン係数

$$\tau = \frac{d\Theta}{dT} \quad (3.20)$$

を定義すると，第三項は

$$\mathbf{Q}_T = -\tau \mathbf{J} \cdot \nabla T \quad (3.21)$$

と表せる．この関係式は電流と温度勾配が共存する導線内で単位時間に単位体積あたりトムソン熱  $\mathbf{Q}_T$  が発生することを表している．トムソン（ケルビン）は上記の各種熱電気係数の間の相互関係を熱力学に基づいて導いた．その際，ジュール熱以外の発熱は可逆過程であると仮定したが，熱力学がそれを保証するわけではない．

## 4 力学的段階

ミクロの力学とは量子力学である．電気伝導問題を問題の典型として採り上げる．量子力学はまずは波動関数の一次形式で表現されるが，二次形式として密度行列を採用して記述するのも便利である．時刻  $t$  とともに変化する電場  $E(t)$  の影響下にある体系の密度行列  $\rho(t)$  はフォン・ノイマン方程式

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} = [\tilde{H}, \tilde{\rho}(t)] - [\tilde{\mathbf{P}} \cdot \mathbf{E}(t), \tilde{\rho}(t)] \quad (4.1)$$

を満す． $\tilde{H}$  は体系のハミルトニアン， $\tilde{\mathbf{P}}$  は体系の電気分極演算子である．密度行列を

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}_C + \tilde{\rho}_1(t), \quad (4.2)$$

のように二つの部分に分けて、 $\tilde{\rho}_C$ を電場が加えられる以前の状態における密度行列とし、 $\tilde{\rho}_1(t)$ を電場の影響によって生じた変化とする。前者として何を選ぶかは、どのような非平衡状態を論ずるかに応じて定まる。ここでは、熱平衡下にある体系を表す大カノニカル分布

$$\tilde{\rho}_C = K_0 \exp(-\beta(\tilde{H} - \mu\tilde{N})) \quad (4.3)$$

を採用する。 $K$ は規格化定数、 $\beta$ は温度に反比例する状態量 $1/(k_B T)$ 、 $\mu$ は化学ポテンシャルを表す。 $\tilde{H}, \tilde{N}$ はそれぞれハミルトニアン、電子総数演算子である。(4.2)を(4.1)に代入して(4.3)を用いて、フォン・ノイマン方程式(4.1)を書き直すに当って $\tilde{\rho}_1(t)$ を線形応答に限定すれば

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_1(t) = [\tilde{H}, \tilde{\rho}_1] - [\tilde{P} \cdot \mathbf{E}(t), \tilde{\rho}_C] \quad (4.4)$$

が導かれる。電気分極演算子 $\tilde{P}$ の代りに電流密度演算子

$$\tilde{\mathbf{j}} = \frac{i}{\hbar} [\tilde{H}, \tilde{P}] \quad (4.5)$$

を採用すると、恒等式

$$[\tilde{\rho}_C, \tilde{P}] = i\hbar \tilde{\rho}_C \int_0^\beta e^{\lambda \tilde{H}} \tilde{\mathbf{j}} e^{-\lambda \tilde{H}} d\lambda \quad (4.6)$$

に基づいて(4.4)式を

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_1(t) = [\tilde{H}, \tilde{\rho}_1] + i\hbar \tilde{\rho}_C \int_0^\beta e^{\lambda \tilde{H}} \tilde{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{E}(t) e^{-\lambda \tilde{H}} d\lambda \quad (4.7)$$

と書き直すことができる。そこで $\tilde{\rho}_1(t)$ を

$$\tilde{\rho}_1(t) = \tilde{\rho}_C \int_0^\beta e^{\lambda \tilde{H}} \tilde{\phi}(t) e^{-\lambda \tilde{H}} d\lambda \quad (4.8)$$

と表して、これを(4.7)式に代入することによって(4.8)式で定義される状態演算子 $\tilde{\phi}$ に対して

$$\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial t} + \hat{L} \tilde{\phi} = \tilde{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{E} \quad (4.9)$$

が導かれる。但し演算子に作用する超演算子 $\hat{L}$ は演算子のハイゼンベルグ運動を表しており

$$\hat{L}\tilde{\phi} \equiv \frac{i}{\hbar}[\tilde{H}, \tilde{\phi}], \quad (4.10)$$

によって定義される。(4.8)式は(2.8)式の右辺第2項の量子力学版であり、(4.9)式はボルツマン-ブロッホ方程式(2.11)の量子力学版である。(4.9)式に

$$\tilde{\phi}(t) \equiv e^{-\hat{L}t}\tilde{\phi}'(t) \quad (4.11)$$

を代入することによって、右辺の演算子 $\tilde{\phi}'$ に対して

$$\frac{\partial \tilde{\phi}'(t)}{\partial t} = e^{\hat{L}t}\tilde{j} \cdot E(t) \quad (4.12)$$

が導かれる。

$$\tilde{\phi}(t_0) = \tilde{\phi}'(t_0) = 0 \quad (4.13)$$

を初期条件とする(4.12)式の解はハイゼンベルグ演算子

$$\tilde{j}(t) = e^{\hat{L}t}\tilde{j} = e^{i\hat{H}t/\hbar}\tilde{j}e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (4.14)$$

を用いて

$$\tilde{\phi}(t) = \int_{t_0}^t e^{-\hat{L}(t-\tau)}\tilde{j} \cdot E(\tau)d\tau = \int_{t_0}^t \tilde{j}(\tau-t) \cdot E(\tau)d\tau \quad (4.15)$$

と表される。

演算子対に対して内積を

$$((\tilde{\phi}, \tilde{\psi})) = \int_0^\beta \text{Tr}(\tilde{\rho}_C e^{\lambda\tilde{H}}\tilde{\phi}e^{-\lambda\tilde{H}}\tilde{\psi})d\lambda \quad (4.16)$$

によって定義すると、時刻 $t$ における電流密度の観測値 $J(t)$ は

$$J(t) = \text{Tr}(\tilde{\rho}(t)\tilde{j}) = ((\tilde{\phi}(t), \tilde{j})), \quad (4.17)$$

によって与えられる。(4.17)式に(4.15)式を代入すると、電流電場間緩和テンソル

$$\sigma(t) = ((\tilde{j}(t), \tilde{j})) \quad (4.18)$$

を用いて電流密度の観測値は

$$J(t) = \int_{t_0}^t \sigma(t-\tau)E(\tau)d\tau \quad (4.19)$$

と表される. (4.10) 式によって定義された超演算子  $\hat{L}$  は内積 (4.16) のもとに, 一对の演算子  $\tilde{\phi}, \tilde{\psi}$  にたいして

$$((\tilde{\phi}, \hat{L}\tilde{\psi})) = -((\tilde{\psi}, \hat{L}\tilde{\phi})) \quad (4.20)$$

すなわち反自己共役性を示す.

加えた外部電場とそれに対する線形応答密度行列について典型的な変化

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E}(t) &= \mathbf{E}e^{st}, & \tilde{\phi}(t) &= \tilde{\phi}^{(+)}e^{st} & (-\infty < t < 0), \\ \mathbf{E}(t) &= \mathbf{E}e^{-st}, & \tilde{\phi}(t) &= \tilde{\phi}^{(-)}e^{-st} & (0 \leq t < \infty) \end{aligned} \right\} \quad (4.21)$$

を仮定して ( $s > 0$ ), (4.21) 式を (4.9) 式に代入すると,

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}_s \tilde{\phi}^{(+)} &= \tilde{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{E}, \\ \hat{L}_{-s} \tilde{\phi}^{(-)} &= \tilde{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{E} \end{aligned} \right\} \quad (4.22)$$

が導かれる. 但し  $\hat{L}_s$  は  $\hat{L}$  と断熱パラメータ  $s$  とを用いて

$$\hat{L}_s = \hat{L} + s, \quad (4.23)$$

と定義されるが, (4.20) 式に基づいて

$$((\tilde{\phi}, \hat{L}_s \tilde{\psi})) = -((\tilde{\psi}, \hat{L}_{-s} \tilde{\phi})) \quad (4.24)$$

の関係が成り立つことが分る. このような超演算子  $\hat{L}_s$  を用いて, フォン・ノイマン方程式 (4.22) に関する変分原理が定式化される. すなわち状態演算子  $\tilde{\phi}^{(-)}$ ,  $\tilde{\phi}^{(+)}$  は汎関数

$$W[\tilde{\phi}^{(+)}, \tilde{\phi}^{(-)}] = ((\tilde{\phi}^{(+)} - \tilde{\phi}^{(-)}, \tilde{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{E})) + ((\tilde{\phi}^{(-)}, \hat{L}_s \tilde{\phi}^{(+)}) \quad (4.25)$$

が停留的 (stationary) になるように定まるのである. 停留条件として (4.22) 式が導かれ,  $s \rightarrow +0$  の極限における停留値 (stationary value) は (2.18) 式で表され, 静電場  $\mathbf{E}$  のもとで定常状態にある体系に対する電場のなす仕事率を与える. それはまた体系内に生ずるジュール熱にも等しい.  $\sigma_{\mu,\nu}$  は電気伝導率テンソルの直交成分で

$$\sigma_{\mu,\nu} = \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \text{Tr}(\tilde{\rho}_c e^{\lambda \hat{H}} \tilde{j}_\mu(t) e^{-\lambda \hat{H}} \tilde{j}_\nu) \quad (\mu, \nu = x, y, z) \quad (4.26)$$

と表される. 単位大の電場に対しては (一成分  $E_\mu = 1$  以外の成分は 0),

$$W[\tilde{\phi}^{(+)}, \tilde{\phi}^{(-)}] = ((\tilde{\phi}^{(+)} - \tilde{\phi}^{(-)}, \tilde{j}_\mu)) + ((\tilde{\phi}^{(-)}, \hat{L}_s \tilde{\phi}^{(+)}) \quad (4.27)$$

にたいする停留条件から線形フォン・ノイマン方程式

$$L_s \phi^{(+)} = j_\mu, \quad L_{-s} \phi^{(-)} = j_\mu \quad (4.28)$$

が導かれ、停留値は電気伝導度

$$\sigma = \int_0^\infty dt \int_0^\beta d\lambda \text{Tr} \left( \tilde{\rho}_C e^{\lambda \tilde{H}} \tilde{j}_\mu(t) e^{-\lambda \tilde{H}} \tilde{j}_\mu \right) \quad (4.29)$$

を与える。

## 5 情報量削減と不可逆性

フォン・ノイマン方程式に基づく §4 の理論はボルツマン方程式ないしボルツマン・ブロッホ方程式に基づく §2 の古典理論（一体問題）の量子力学版（多体問題）になっている。線形フォン・ノイマン方程式 (4.9) は線形ボルツマン方程式 (2.11) の量子力学版であるが、両者の数学的性格には重要な相違が存在する。演算子  $L$  は (2.9) 式の示すように self-adjoint（自己共役）であるのに対して、超演算子  $\hat{L}$  は (4.20) 式に見るように、そうではなく anti-self adjoint（反自己共役）である。このことに基づいて、(2.11) に基づく変分原理 (2.16) は極値問題であるが、(4.9) に基づく変分原理 (4.25) は停留値問題に過ぎず、それぞれの変分原理がかかわる運動段階が不可逆過程（運動論的段階）と可逆過程（力学的段階）であることを反映している。力学的段階に比して運動論的段階では記述の簡素化（simplification of description）が生じている。情報表示が削減されているとも言える（contraction of information）。

このような観点から記述の単純化ないし情報表示削減を実行して、フォン・ノイマン方程式の変分原理がボルツマン方程式の変分原理に転換される筋道を示そう。前者は  $\Gamma$ -空間上（ $\Gamma$  の由来は気体のギリシャ語の頭文字）の多体問題としての記述であり、後者は  $\mu$ -空間上の一体問題としての記述であって、 $\Gamma$ -空間上の量子力学的表式を  $\mu$ -空間上の運動論的表式に簡素化するのである。伝導電子系のハミルトニアンを

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{H}' \quad , \quad \tilde{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \quad , \quad \tilde{H}' = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}'} \quad (5.1)$$

とする。  $a_{\mathbf{k}}$ ,  $a_{\mathbf{k}}^\dagger$  は伝導電子の波数  $\mathbf{k}$  の状態に対する消滅及び発生演算子である。  $H'$  は全体で  $N_I$  個の不純物原子に基づく摂動ハミルトニアンであり、原点にある不純物によるポテンシャルを  $\lambda \nu(\mathbf{r})$  とし、各不純物の位置を  $\mathbf{R}_I$  とすると、すべての不純物による摂動ポテンシャルは

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \lambda \sum_{n=1}^{N_I} \nu_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_n) \quad (5.2)$$

と表される。電流密度は

$$\tilde{j} = \sum_{\mathbf{k}} j_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}}, \quad \left( j_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar}{m^*} \mathbf{k} \right) \quad (5.3)$$

と表される。

摂動近似を用いると、熱平衡分布 (4.3) は

$$\tilde{\rho}_0 = K_0 \exp \left( -\beta \left( \tilde{H}_0 - \mu \tilde{N} \right) \right) = K_0 \exp \left( -\beta \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} \right) \quad (5.4)$$

と書き表される。一体分布の熱平均はフェルミ分布 (2.7) を用いて

$$\text{Tr}(\rho_0 a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} ) = \overline{f_{\mathbf{k}}} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \quad (5.5)$$

と表される。Γ-空間上の演算子

$$\tilde{\phi} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k} | \phi | \mathbf{k}' \rangle a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'}, \quad \tilde{\psi} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k} | \psi | \mathbf{k}' \rangle a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'} \quad (5.6)$$

に対する内積 (4.16) は、両演算子とも電流などと同様な流束量（ベクトル）であるから

$$\sum_{\mathbf{k}} f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \langle \mathbf{k} | \phi | \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \langle \mathbf{k} | \psi | \mathbf{k} \rangle = 0 \quad (5.7)$$

を満すべきであるとして

$$((\tilde{\phi}, \tilde{\psi})) = \int_0^{\beta} \text{Tr} \left( \tilde{\rho}_0 e^{-\lambda \tilde{H}} \tilde{\phi} e^{-\lambda \tilde{H}} \tilde{\psi} \right) d\lambda = (\phi, \psi) \quad (5.8)$$

が導かれる。ただし最右辺の表式は  $\mu$ -空間における内積

$$\begin{aligned} (\phi, \psi) &\equiv \int_0^{\beta} \text{Tr} \left( f_0 e^{\lambda \tilde{H}} \tilde{\phi} e^{-\lambda \tilde{H}} (1 - f_0) \tilde{\psi} \right) d\lambda \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) - f(\varepsilon_{\mathbf{k}'})}{\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \phi_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \psi_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \end{aligned} \quad (5.9)$$

を表している。情報表示を削減して行列  $\phi, \psi$  などを対角行列だけに限定すれば (5.9) 式はボルツマン方程式の場合の内積 (2.13) に帰着される。Γ-空間上の変分表式 (4.25) は  $\mu$ -空間上での変分表式に書き直される。不純物の格子点上の分布をランダムであるとして、 $\lambda \rightarrow 0, \quad s \rightarrow 0, \quad N_I \rightarrow \infty, \quad N_I \lambda^3 \ll s \ll N_I \lambda^2$  の極限で書き直すと



$$\sigma[\phi^{(+)}, \phi^{(-)}] = -\sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} (\phi_{\mathbf{k}}^{(+)} - \phi_{\mathbf{k}}^{(-)}) j_{\nu}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}'}) - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} \left\{ \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - i\hbar s) \phi_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(-)} \phi_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^{(+)} + \frac{i}{\hbar} N_1 \nu_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \left( (\phi_{\mathbf{k}}^{(-)} - \phi_{\mathbf{k}'}^{(-)}) \phi_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(+)} - (\phi_{\mathbf{k}}^{(+)} - \phi_{\mathbf{k}'}^{(+)}) \phi_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^{(-)} \right) \right\} \quad (5.10)$$

が導かれる。  $\phi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} \equiv \phi_{\mathbf{k},\mathbf{k}}^{(\pm)}$  は対角要素を表し、非対角要素に関する停留値条件から導かれる関係

$$\phi_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(\pm)} = \frac{\nu_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'} \mp i\hbar s} (\phi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} - \phi_{\mathbf{k}'}^{(\pm)}) \quad (5.11)$$

を代入することによって (5.11) 式の情報は削減されて

$$\sigma[\phi', \phi''] \equiv -2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \phi'_{\mathbf{k}} j_{\mu}(\mathbf{k}) + N_1 \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) |\nu_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 \left\{ (\phi'_{\mathbf{k}} - \phi'_{\mathbf{k}'})^2 - (\phi''_{\mathbf{k}} - \phi''_{\mathbf{k}'})^2 \right\} \quad (5.12)$$

のように、対角要素だけで表される。但し状態関数について

$$\phi_{\mathbf{k}}^{(\pm)} = \phi''_{\mathbf{k}} \pm \phi'_{\mathbf{k}}, \quad \overline{\phi''_{\mathbf{k}}} = \phi''_{\mathbf{k}}, \quad \overline{\phi'_{\mathbf{k}}} = -\phi'_{\mathbf{k}} \quad (5.13)$$

によって時間反転（上つきバーで表した）に関する偶成分  $\phi''$  奇成分  $\phi'$  を導入し、また公式

$$\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\hbar s}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})^2 + (\hbar s)^2} = \pi \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}) \quad (5.14)$$

を適用した。偶成分に関する変分を (5.12) 式に施すと

$$L\phi''_{\mathbf{k}} \equiv N_1 \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) \nu_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (\phi''_{\mathbf{k}} - \phi''_{\mathbf{k}'}) = 0 \quad (5.15)$$

が導かれ、偶成分は外力すなわち外部から加えられた電場に影響を受けることなく（不関与 irrelevant），  $\phi''_{\mathbf{k}} = 0$  としてよく、(5.12) 式は relevant component（関与成分）  $\phi'$  の汎関数

$$\begin{aligned} \sigma[\phi'] &\equiv -2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \phi'_{\mathbf{k}} j_{\nu}(\mathbf{k}) + N_1 \frac{\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}'} - \varepsilon_{\mathbf{k}}) |\nu_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 (\phi'_{\mathbf{k}} - \phi'_{\mathbf{k}'})^2 \\ &= 2(\phi', j_{\mu}) - (\phi', L\phi') \end{aligned} \quad (5.16)$$

となる。この汎関数を極大にする条件としてボルツマン方程式

$$L\phi' = j_\mu \quad (5.17)$$

が導かれる。こうして停留値問題 (5.11) は極大値問題 (5.16) に転換されたのである。 (5.16) の変分原理はボルツマン方程式の UKS 変分原理に他ならず、こうしてフォン・ノイマン方程式に関する量子力学変分原理は UKS 変分原理に帰着された。すなわち力学的段階の原理が情報表示の削減によって運動論的段階の原理に転化し、不可逆性が現れることになった。 (5.11) 式の総和下の二重和内で非対角要素対  $\phi_{k,k'}^{(+)}$ ,  $\phi_{k',k}^{(-)}$  間の積が省略されているが、これも取入れて情報削減を実施すれば、変分原理 (5.16) 式では、 $\nu_{k,k'}$  に代って散乱行列  $t_{k,k'}$  が現れる。

本節当初に論じたフォン・ノイマン方程式の変分原理 (4.25) に立ち戻って、時間反転に関する  $\tilde{\phi}^{(\pm)}$  の奇成分  $\tilde{\phi}'$ , 偶成分  $\tilde{\phi}''$  への分解

$$\tilde{\phi}^{(\pm)} = \pm\tilde{\phi}' + \tilde{\phi}'', \quad \overline{\tilde{\phi}'} = -\tilde{\phi}', \quad \overline{\tilde{\phi}''} = \tilde{\phi}'' \quad (5.18)$$

を実施すると、(4.25) は

$$W[\tilde{\phi}^{(+)}, \tilde{\phi}^{(-)}] = ((\tilde{\phi}', \tilde{j} \cdot \mathbf{E})) + s\{((\tilde{\phi}'', \tilde{\phi}'')) - ((\tilde{\phi}', \tilde{\phi}'))\} + 2((\tilde{\phi}'', \hat{L}\tilde{\phi}')) \quad (5.19)$$

となる。ここで電流に関わらない (irrelevant) 偶成分  $\tilde{\phi}''$  に関して変分を施すと

$$s\phi'' = -\hat{L}\phi' \quad (5.20)$$

が導かれる。この関係は外界の作用に関係なく、体系に内在している (intrinsic) 関係であり、外界の作用に関与しない偶成分  $\tilde{\phi}''$  は消去しておくべきである。そこで (5.20) を (5.19) 式に代入して消去すると、(5.19) 式は超演算子

$$\hat{\Lambda}_s \equiv \frac{\hat{L}^2 + s^2}{s} \quad (5.21)$$

を用いて、奇成分に関する汎関数

$$W[\tilde{\phi}'] = 2((\tilde{\phi}', \tilde{j}_\mu)) - ((\tilde{\phi}', \hat{\Lambda}_s \tilde{\phi}')) \quad (5.22)$$

に帰着される。 (5.21) によって定義された超演算子  $\hat{\Lambda}_s$  は

$$\left\{ \begin{array}{l} ((\tilde{\phi}', \hat{\Lambda}_s \tilde{\psi}')) = ((\tilde{\psi}', \hat{\Lambda}_s \tilde{\phi}')) \\ ((\tilde{\phi}', \hat{\Lambda}_s \tilde{\phi}')) \geq 0 \end{array} \right\} \quad (5.23)$$

を満す. つまり自己共役かつ正值定符的である. 従って (5.22) に関するいわば原初的変分原理は,  $\tilde{\phi}'$  に関する極大値問題であり, 解  $\tilde{\phi}'$  は,

$$\hat{\Lambda}_s \tilde{\phi}' = \tilde{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{E} \quad (5.24)$$

を満し, 極大値は単位電場の場合 ( $\mu$  成分だけが 1, 他成分はすべて 0) は電気伝導率 (4.29) に等しい.

熱電気現象に対応するためには, (4.2) 式における基準  $\tilde{\rho}_C$  としてボルツマン方程式の場合にならって局所平衡分布を採用する. (4.3) 式の熱平衡分布における温度や化学ポテンシャルが体系内でわずかに変動する部分について展開すると, 局所平衡分布  $\tilde{\rho}_L$  は

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_L &= K_0 \exp \left( -\beta \tilde{H} - \xi \tilde{N} - \int (\beta'(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) + \xi'(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})) d^3 \mathbf{r} \right) \\ &\cong \rho_C \left( 1 - \beta^{-1} \int_0^\beta d\lambda \int (\beta'(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) + \xi'(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})) d^3 \mathbf{r} \right) \quad (\xi \equiv -\beta\mu) \end{aligned} \quad (5.25)$$

と表される.  $u(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})$  はエネルギー密度, 電子数密度を表し, それらの体系全域にわたる積分はハミルトニアン  $H$ , 電子総数  $N$  に等しい. すなわち

$$H = \int u(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad N = \int n(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad (5.26)$$

が成り立つ. (4.2) 式で  $\rho_C$  を (5.25) の  $\tilde{\rho}_L$  に取り換えてフォン・ノイマン方程式 (4.1) に代入し, (4.8) 式に従って  $\tilde{\rho}_1(t)$  を  $\tilde{\phi}(t)$  で表す. さらにエネルギー保存則, 粒子数保存則

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar} [H, u] &= \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \cdot \left( \mathbf{q} - \frac{\mu}{e} \mathbf{j} \right), \\ \frac{i}{\hbar} [H, n] &= \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \cdot \mathbf{j} \end{aligned} \quad (5.27)$$

に従って流束を導入し, 部分積分を適用することによって

$$\frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial t} + \hat{L} \tilde{\phi} = \tilde{\mathbf{j}} \cdot \mathbf{X}_1 + \tilde{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{X}_2 \quad (5.28)$$

が導かれる. これが (3.5) の量子力学版であり, (4.9) の熱電気現象への拡張版である. これをめぐる変分原理を繰返す必要はないだろう.

物理学の根幹をなす基本理論は, 力学にしても, 電磁気学にしても, 時間的に可逆な形式で与えられる. 摩擦力 (抵抗力) が加味されることによって現実化され不可逆性が現れるから, マクロ段階に留っておればそれでよいのであるが, マクロの根底にはミクロが潜んでいるのであるからミクロにまで掘り下げて考えなければならない. そうすると摩擦力などは存在せず, 運動は可逆的な方程式に従っているとしなければならず, どうして可

逆な法則からマクロの不可逆な運動が導かれるのかという疑問が起る。それに対し、電流をめぐる上掲の変分原理は、力学的段階では停留値問題に留るが、運動論的段階ではエントロピー生成極大の原理になり、さらには力学的段階における情報表示で、時間反転によって符号を変える電流（奇性）に即応して状態密度行列の奇性な成分（奇成分）に限定して、電場すなわち外部の作用に反応しない偶成分を抹消するという情報表示削減によって停留値問題が極値問題に転換することは啓示的である。力学でも電磁気学でもさらには量子力学でも、物理学の基本原則が時間的に可逆な形式で与えられていることによってきわめて広汎に一般的に自然現象を把握することができるが、しかしこれは現実の自然ではない。素粒子反応の素過程の問題はともかく、周辺を含めて考察するならば、過程は不可逆的に進行している。観測過程自体は不可逆過程である。

現実には時間は未来に向って流れ、過去に向けて流れることはない。電流さらに一般的に流れの現象はそのことを如実に示す現象であり、その点から見て、電流現象に関与しない時間反転によって不変な偶成分を情報から削除（その効果は正確に取り入れており、省略したのではない）することによってエントロピー生成極大の原理が導かれること、不可逆性が表面化することは意義深いことであるように思われる。この事実の根底には、カオス過程の存在が絡んでいると考えられるが、変分原理はその絡みに直接触れることを必要としない。

## 参考文献

- [1] H. Nakano, Proc. Phys. Soc. **82**, 757 (1963); H. Nakano, Int. J. Mod. Phys. **B7**, 2397 (1993); H. Nakano and M. Hattori, Prog. Theor. Phys. **83**, 1115 (1990).
- [2] M. Hattori and H. Nakano, Int. J. Mod. Phys. **B9**, 1227 (1995).
- [3] M. Hattori and H. Nakano, Int. J. Mod. Phys. **B10**, 2651 (1996).
- [4] H. Nakano, Prog. Theor. Phys. **98**, 567 (1997).
- [5] 第16回統計物理学研究会—不可逆過程の統計力学の発展—  
 中野藤生：線型応答理論の変分原理——時間の流れと不可逆性  
 この内容は大阪市立大学工学研究科数理工学研究室コロキウム、名古屋大学理学部物理学教室S研TB研合同コロキウムでも話した。本稿はそれを敷衍拡大しており、原稿分量はほぼ2倍になっている。  
 服部真澄、中野藤生：ボルツマン方程式と時間反転および対角化
- [6] 中嶋貞雄，日本物理学会誌 第51巻 第10号 699 (1996).

- [7] 一柳正和, 不可逆過程の物理—日本統計物理学史から (1999) 日本評論社.

本書中の引用文献も参照されたい.

一柳君は後半生の多くを不可逆過程の研究, 調査に意を注いだように思う. 僕はとくに名大退職 (1986 年) 後, 彼の訪問を受けて歓談することが多くなった. 彼は健康を誇るようなことを口にすることもあって, 僕はそのような会談の機会は何時までも続くような気もちになっていた. 彼もまた同様であったと思う. そのうちに, いっしょに本を書かないかと言われたことがあって, 同意したら間もなく原稿が送られてきて, ゆっくりそれを眺めていると, さらに次々と送られて来て, どうもテンポが合わないので, 同意は解消するようになった. 彼を突然襲った重病について聴いた時は耳を疑った. 間もなく一応完成された原稿が送付されてきて意見を求められたが, すでに残された時間はなかったのである. 大阪の病院に訪ねたとき, それまで意気さかんな姿しか見せなかった彼がさすがに討論する元気はなく, 待合室でしばらく語り合っただけで別れた. その時の病院での印象ははっきり思い出せるが, 気抜けしてしまったその後の記憶が全くない.